

한국산화기술학회논문지
Vol. 4, No. 3, pp. 218-223, 2003

R2

유·무기계 난연제의 합성 및 그 응용에 관한 연구

조승현* · 하진욱*

A Study on the Synthesis of Organic/Inorganic Flame Retardant
and Its Application

Seung-Hyun Cho* and Jin-Wook Ha*

유·무기계 난연제의 합성 및 그 응용에 관한 연구

조승현* · 하진욱*

A Study on the Synthesis of Organic/Inorganic Flame Retardant and Its Application

Seung-Hyun Cho* and Jin-Wook Ha*

요약 본 연구의 목표는 난연화를 위한 기존 공법의 단점 보완과 환경 친화적인 난연제를 사용한 비 난연 XLPE 케이블의 난연화 방법과 케이블 코팅에 대한 연구이다. 전력용, 통신용 등과 같이 고난연성이 요구되는 경우 기존 젤파운드 방법으로는 난연제를 다양으로 찾기 어려울 뿐만 아니라, base polymer의 혼합성, 기계적인 물성에도 영향을 끼쳐서는 안 되는 등 여러 가지 요구 조건을 만족시킬 수 있는 문제점을 가지고 있다. 각 난연 케이블에 따른 코팅 표면을 고찰한 결과 모든 코팅의 표면은 깨끗하였으며, 코팅층의 두께는 약 10~20μm로 일정하게 코팅이 되었다. TCCA/Sb₂O₃, TCCA/Zinc Borate의 무게비(wt%)가 1:0.7 이상부터 난연 효과를 보았다. 또한 Mg(OH)₂/Zinc Borate의 경우는 Mg(OH)₂ 무게비(wt%)가 1:0.5, 1:0.6에서 난연 효과를 보였으나, 1:0.7 이상에서는 난연 효과와 연상을 보았다. Mg(OH)₂/AF100/SZinc Borate의 경우는 AF100/S의 첨가량이 증가할수록 난연성이 향상되었다. 난연 코팅의 일 분율에 자동을 비교한 결과, Mg(OH)₂/Zinc Borate의 경우 초기 분율 응도가 높아졌으며, 최종 전류 단파를 양도 같이 생성되었다. Mg(OH)₂/AF100/SZinc Borate의 경우 난연 효과를 상승을 위해 인계 난연제(AF100 S)를 첨가하였으나, 오히려 초기 분해온도가 떨어졌으며 전류 단파율의 양도 크게 나타났다. 그러나 열소 페스토 결과 가장 우수한 난연 효과를 보였다.

1. 서 론

최근 첨단기술이 활용되는 각종 기기의 품종과 규모에서 Engineering Plastic으로 바뀌고, 자동차의 차체 일부가 Polymer Alloy 또는 Engineering Plastic으로 대체되고 있는 현재, 각종 화재사고가 이어지면서 전기·전자·섬유제품, 건축·자동차의 내장재료 등에 대한 난연화 규제가 점차 강화되고 있다[3].

고분자 물질은 대부분 탄소, 수소, 산소로 구성된 유기물질로, 연소하기 쉬운 성질을 가지고 있어 전기·전자 제품의 부속품 발화에 의해 고기의 장비가 소실, 의류, 커튼, 카펫트, 담요 및 가구류 등에 의한 화재 사고도 많이 발생하며, 그 피해액도 매년 증가하고 있다. 따라서 이를 가연성 재료와 관련된 각종 고분자 재료에 대한 난연화 방법 등에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다[1]. 국내에서는 주로 브롭게 난연제가 사용되고 있으며 보조로 난연제로 산산화안티몬, 염화피리딘, 염화풀리에틸렌 등이 사용되고 있다. 세계적으로 미국·유럽·일본선진국의 난연화 강화와 고종질화 요구에 따라 매년 10% 이상의 증가를 보이며 시장이 확대되고 있다. 최근

근에는 단순한 난연 효과뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성, 내열성을兼비한 제품 개발에 관심이 모아지고 있다[4]. 난연제는 그 사용방법에 따라 '첨가형'과 '만용형'으로 구분되는데 고분자 재료에 첨가하여 난연화 시켜주는 것을 첨가형 난연제라 하고 고분자 재료에 관능기능을 도입시키서 난연화 시켜주는 것을 만용형 난연제라 한다. 일반적으로 첨가형 난연제는 기계적 저거성이 있어서 사용이 편리하다는 장점이 있으나 고분자 재료에 물성변화를 줄 우려가 있고, 만용형 난연제는 고분자 재료에 물성변화는 주지 않으나 난연화 시켜주는 조작이 어렵고 비교적 고가라는 단점이 있다[2]. 고분자 재료의 난연화는 각종 고분자 재료의 물성이 저하되지 않게 난연 원소를 갖는 난연 상승효과를 이용, 가능한 적은 양의 난연제를 사용하여 화재의 효과를 얻어야 한다. 현재 사용 중인 난연제의 대부분이 할로겐 계로 가격이 저렴하고, 난연 효과가 좋아서 많이 사용하여 있으나, 이 난연제는 연소수 유독 가스(염소 및 브롬 가스)를 발생하므로 인명 살상의 원인이 되며, 발암 물질인 Forum, Dioxin 등)를 발생시켜 환경오염의 원인이 된다. 따라서 연소시 수증기를 배출하는 저(무)독성 비할로겐계 인계·무기계 난연제의 개발에 관심이 높아지고 있다.

*순천향대학교 공과대학 신소재화학공학부

본 연구의 목표는 난연화를 위한 기존 공법의 단점 보완과 환경 친화적인 난연계를 사용한 비 난연 XLPE 케이블의 난연화 방법과 결과의 난연 코팅에 대한 평가에 있다.

2. 실험

2.1 난연제 및 기타 시약

사용 난연제는 Tetraalkyobisphenol A(난연화학, 일본), AF100 S(주)케이아이스荏(한국), Magnesium Hydroxide (Aldrich, 미국), Antimony Trioxide(일상성안티몬, 한국), Zinc Borate(BORAX, 미국) 등 대표적인 난연제로 부터 난연제를 선정하여 사용하였고, 바인더로는 우레단체를 사용하였다. 기타 시약으로는 외적제(Methyl Ethyl Ketone), 포면 침가제(BYK-306), 슬윤 분산제(Disperbyk-161) 등을 사용하였다.

2.2 남엽 코팅액 제조

난연제에 배합비율에 따른 난연성 평가를 수행하기 위해 TBBA/Sb₂O₃, TBBA/Zinc Borate, Mg(OH)₂/Zinc Borate, Mg(OH)₂/AF100 S/Zinc Borate 배합 비율에 따라 난연 코팅액을 제조하여 비 난연 XLPE 케이블에 코팅하였다.

난연 고형액 제조를 위하여 먼저, 바이너더와 화석제인 MEK를 먼저 배합을 한 뒤, Homogenizer를 이용하여 1분간 강하게 고온을 시켜 균일한 혼합액을 제조하였다. 고온 혼합액에 혼합하여 예상 침투율을 체가하여 5분간 고온 후, 습윤 분산체를 혼합하기 전에 사용 용제로 15% (고형분) 용액으로 화석하여 천천히 침투하면서 고온 침투하였다.

위의 과정으로 제조된 혼합액에 정해진 배합 비율에 따라 난연제를 첨가한 뒤 Ball Mill 작업을 하여 고른 입도를 갖고 고정하게 불산화 난연 코팅액을 제조하였다.

2.3 X1PE 케이블 난연 코팅

난연 코팅을 하기 전, 비 난연 XLPE 케이블 표면을 알코올을 이용하여 이를 절을 잘 닦아낸 후, PE primer를 이용하여 표면 개질하였다. 개질된 비 난연 XLPE

Table 1. 남연 코팅액 배합 비율

Chemical	Amount(%)
Flame retardant	15~30
Binder	10~20
Dispensing agent	1.5
Leveling agent	1.8
MEK	50
Total	100

케이블을 Drying oven에서 120°C, 2분간 건조하였다. 균일하게 배열한 난연 코팅액을 톤 코팅을 용기에 넣고, 일정 크기로 자른 XLPE 케이블을 수직방향으로 고정하여 세운 후, 텁 코팅 장치를 이용하여 코팅하였다. 이 때 코팅 속도는 너무 빠르거나 느리면 코팅이 균일하지 않으로서 적당한 속도를 유지하는ことが 중요하다. 본 실험에서는 코팅속도는 40cm/min 정도가 적당하였다. 코팅액이 금속 케이블에 흡착된 XLPE 케이블은 120°C의 Drying oven에서 2분간 건조하였다.

2.4 내-1581(VW-1) 열소 실험 장치

각 낸션 코팅액이 코팅된 XLPE 케이블의 낸선성을
평가하기 위해 UL(Underwriter's Laboratory) 규정에
의한 UL-L581(VW-1)방법을 사용하였다. W: 300mm
D: 350mm(=600mm 3면) 박판 침비율 4% 이상 되
는 공간에 설치하여, ASTM D 5025-94 균온한 Tirlit
burner를 사용하여 평간스(500W flame, ASTM D
5207-91)의 파란색 불꽃(불꽃 높이 125mm, 시판과
비너 굽이의 거리 40mm, 시판과 베니사의 각이 20°)
을 이용하여 시판을 15초간 가열, 15초 연소를 5번 반
복 연소 실험을 수행하였다.

2.5 열 중량 분석기 (Model TGA 2050)

본 연구에서 사용된 TGA 2050은 고온도 저울, furnace, 기체주입장치, 실험레이터의 처리와 분석을 위한 컴퓨터로 구성되어 있으며, TGA 대한 실험 조건은 Table 2에 나타나고 있다.

일반적으로 Purge gas로 불화성 기체인 헬륨이나 질소를 사용하나 본 실험에서는 산화반응에서의 정화한 헬륨을 사용하였다. 이어서 고온로를 이용하여

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 코팅 표면 특성

3.1. 모종 표준 확장

Table 3 TGA 205081 열분해 정도 실험 조건

Temperature	Ambient to 1,000°C
Sensitivity	0.2g
Balance accuracy	±0.1%
Heating rate	0.1–50°C/min
Furnace cooling	Forced air
Purge gas rate	Furnace 90ml/min Balance 10ml/min

각 난연 코팅액의 코팅 표면과 코팅 절단면을 고찰한 결과, 무기계 난연제의 함량이 높아질수록 코팅 표면이 거칠어지는 것을 볼 수 있었다.

모든 코팅층의 두께는 약 10~20 μm 으로 일정하게 코팅이 되었으며, 코팅층 두께는 코팅액의 절도와 사용된 무기계 난연제의 입자 사이즈에 따라 약간의 변화가 있었다.

또한 무기계 난연제가 많이 함유될수록 인소 테스트 시 코팅층의 균열에 의하여 난연 효과가 떨어지는 현상을 볼 수 있었다.

3.2 XLPE 케이블 인소 테스트

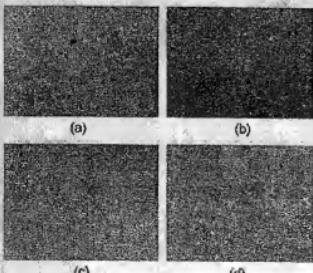


Figure 1. 유·무기 난연제가 코팅된 XLPE 케이블 표면특성.
(a) TBBA/Sb₂O₃, (b) TBBA/Zinc Borate, (c) Mg(OH)₂/Zinc Borate, (d) Mg(OH)₂/AF 100S/Zinc Borate

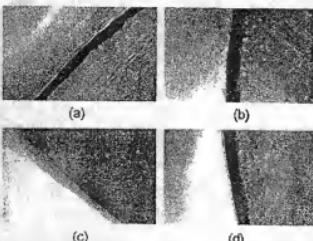


Figure 2. 유·무기 난연제가 코팅된 XLPE 케이블 절단면.
(a) TBBA/Sb₂O₃, (b) TBBA/Zinc Borate, (c) Mg(OH)₂/Zinc Borate, (d) Mg(OH)₂/AF 100S/Zinc Borate

TBBA/Sb₂O₃의 무게비(wt%)에 따라 배합된 유·무기 복합 난연 코팅액을 바 난연 XLPE 케이블에 닦 코팅하여 UL-1581(VW-1)의 규정에 근거 난연성을 평가하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 실험 결과 TBBA/Sb₂O₃의 비율이 1/0.6 이하에서는 난연 등급 이하의 결과가 나타났으며, 1/0.7 이상부터 난연 효과가 나타났다. 그러나 난연성이 우수한 TBBA만을 코팅한 시험과 Sb₂O₃만을 코팅한 결과 비난연 XLPE 케이블과 차이를 보이지 않았다. 실험 결과는 난연제가 서로 혼합되었을 경우, 유·무기계 난연제의 복합에 따른 난연 상승효과에 의한 것이라 해석하였다.

실험 결과 Sb₂O₃ 자체로는 난연 효과가 없었으며, 할로겐 화합물과 평행시 시너지 효과에 의하여 적은 양을 사용하고도 좋은 성능의 제품을 생산할 수 있을 것으로 판단된다.

TBBA/Zinc Borate의 무게비(wt%)에 따라 제조된 유·무기 복합 난연 코팅액을 바 난연 XLPE 케이블에 닦 코팅하여 난연성을 평가한 결과를 Table 4에 나타내었다. 실험 결과 TBBA/Sb₂O₃ 실험 결과와 동일한 1:0.7 이상에서 난연 효과를 나타났다. Zinc Borate의 경우 Sb₂O₃보다 난연 효과는 다소 미비하나 연소시 할로겐 가스의 발생이 없어 산업시설이나 인체에 유해하지

Table 3. Sb₂O₃ 함량에 따른 난연 코팅액의 난연 효과 및 무기력에 미치는 영향

Run	Raw Materials [TBBA]/[Sb ₂ O ₃]	UL-1581(VW-1)	
		adhesion	Flame retardancy
1	1/0.0	good	fail
2	0/1.0	good	fail
3	1/0.6	good	fail
4	1/0.7	good	pass
5	1/0.8	good	pass
6	1/0.9	good	pass

Table 4. Zinc Borate 함량에 따른 난연 코팅액의 난연 효과 및 부착력에 미치는 영향

Run	Raw Materials [TBBA]/[Zinc Borate]	UL-1581(VW-1)	
		adhesion	Flame retardancy
1	1/0.0	good	fail
2	0/1.0	good	fail
3	1/0.6	good	fail
4	1/0.7	good	pass
5	1/0.8	good	pass

않으며, 억연 효과 또한 뛰어나 Sb_2O_3 를 대체할 물질로 평가받고 있어 본 실험에서 난연 보조제로 난연 효과가 우수한 Sb_2O_3 보다 환경 친화적이며 억연 효과가 뛰어난 Zinc Borate를 사용하였다.

TBBA의 경우 가장 대표적인 할로겐계 난연제로 인체의 유해성 등으로 앞으로 사용 규제가 예상되며, 열화시 고온의 만화수소나 할로겐화 만화수소에 의해 XLPB 케이블의 절연체에 영향을 주어 기계적인 불성 저하를 일으킨다. 따라서 초기 열 분해온도는 350°C인 수산화 마그네슘 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)을 사용하여 앞서 실험한 같은 조건으로 Zinc Borate와 배합비율에 따른 난연성을 평가하여 Table 5에 나타내었다.

Table 5에 따른 난연성을 평가하는 조건은 Zinc Borate의 증가에 따라 난연성이 계속 증가하는 것 이 아니라 1:0.7 이상부터 난연 효과가 뛰어나는 것으로 나타났다. 난연 효과가 뛰어나는 이유로는 연소시 만화학 형성이 이루어지지 않기 때문이며, 무기계 난연제인 Zinc Borate의 배합비율이 높아질수록 오히려 부착력의 저하를 가져와 코팅층과 기체사이에 크랙(crack)이 발생하여 열 분해시 가연 가스의 공통으로 인한 연소 확대로 난연성을 떨어지는 것으로 보인다.

보다 우수한 난연 효과 및 유연성을 위하여 사용한 난연제의 양을 모두 줄이고, 만화학 형성에 의한 난연 효과가 뛰어난 인계 난연제인 AF100 S를 배합비율에 따라 평가하였다. $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Zinc Borate}$ 의 비율은 1:0.3으로 고정하고, AF100 S의 비율은 0.2에서 1.0으로 증가하며 난연성을 평가하여 Table 6에 나타내었다. AF100 S의 청기량이 1:0.3:0.6 이상에서 난연 효과를 나타냈다. 실험 결과, $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Zinc Borate}/\text{AF100 S}$ 의 비율이 1:0.3:0.6 때 최적 배합비율이었다.

비 난연 XLPB 케이블과 난연 코팅 XLPB 케이블의 연소 테스트 결과 비 난연 XLPB 케이블의 경우 연소 후 약 15초에서 20초 사이에 불화가 이루어져 불꽃을

Table 5. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 와 Zinc Borate 할당에 따른 난연 코팅 액의 난연 효과 및 부착력에 미치는 영향

Run	Raw Materials	UL-1581(VW-1)	
	$[\text{Mg}(\text{OH})_2]/[\text{Zinc Borate}]$	adhesion	Flame retardancy
1	1/0.0	good	fail
2	0/1.0	good	fail
3	1/0.6	good	pass
4	1/0.7	good	pass
5	1/0.8	bad	fail
6	1/0.9	bad	fail

Table 6. AF100 S 할당에 따른 난연 코팅액의 난연 효과 및 부착력에 미치는 영향

Run	Raw Materials	UL-1581(VW-1)	
	$[\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{TBBA}]$ $[\text{AF100 S}]$	adhesion	Flame retardancy
1	1/0.3/0.2	good	fail
2	1/0.3/0.4	good	fail
3	1/0.3/0.6	good	pass
4	1/0.3/0.8	good	pass
5	1/0.3/1.0	good	pass

결과가 이루어졌으며, 난연 코팅 XLPB 케이블의 경우 60초 연소 후 3초안에 소화가 이루어지는 우수한 난연 효과를 보았다.

3.3 열 분해 분석

난연 코팅액의 열 안정성을 알아보기 위해서 열 중량 분석을 20°C에서 600°C까지 10°C/min의 속은 하면서 분석하였다. 유·무기 복합 난연 코팅액 및 난연제 등 열 분해 거동을 분석하여 Figure 3과 Figure 4에 나타내었다.

난연제 등류에 따른 열 분해 거동을 Figure 3에 나타내었다. TBBA의 경우(c), 250°C 부근에서 급격히 중량 감소가 이루어지며 전류 만화물은 약 15%만까지 감소하였으며, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 경우(d), 350°C부터 약 32%의 중량 감소를 보였다. AF100 S의 경우(e)는 300°C부터 열 분해가 이루어지며, 전류 만화물은 약 30% 정도 생성되었다. AF100 S는 같은 유기 난연제인 TBBA보다 초기 열 분해 온도가 높고, 전류 만화물의 양이 많이 생성되었는데, 이는 TBBA는 기체상에서 난연 효과를 나타내고, AF100 S는 열 분해 과정에서 char를 생성하여

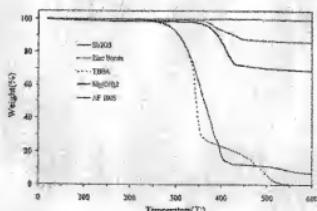


Figure 3. 난연제 및 난연 보조제의 열 분해곡선 (a) Sb_2O_3 , (b) Zinc Borate, (c) TBBA, (d) $\text{Mg}(\text{OH})_2$, (e) AF 100S

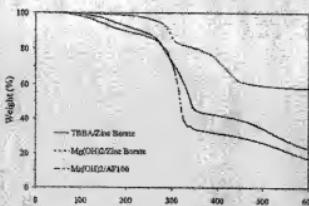


Figure 4. 난연 코팅액의 열 분해 곡선 (a) TBBA/Zinc Borate, (b) Mg(OH)₂/Zinc Borate, (c) Mg(OH)₂/AF100 S/Zinc Borate

난연 효과를 나타내기 때문이다.

난연 보조제 Sb_2O_3 의 경우 측정 온도 범위(20°C~600°C)에서 중량 변화를 보이지 않았으며, Zinc Borate는 350°C에서부터 약 14%의 중량 감소를 보았다. Zinc Borate의 중량 감소는 분자 내에 포함되어 있는 수분에 기인하는 것으로 보인다.

Figure 4는 각 난연 코팅액의 열 분해 거동을 비교한 결과, TBBA를 대체하기 위해 사용한 $Mg(OH)_2/Zinc$ Borate의 경우 (b), 초기 분해 온도가 무기계 난연제를 사용하였을 경우보다 높이었으며, 최종 전류 단화율을 양도 많이 성생되었다. 유연성 및 난연 효과를 높이기 위해 인계 난연제인 AF100 S를 첨가한 $Mg(OH)_2/AF100 S/Zinc$ Borate의 경우 (c), 초기 열 분해 온도는 오히려 TBBA/Zinc Borate(a)와 유사한 거동을 보였으며, 전류 단화율의 양도 적게 나타났다. 난연 코팅액의 열 중량 분석 결과는 혼소 실험에서 나타난 결과와는 상반된 결과를 보았다.

4. 결론

유·무기 복합 난연 코팅액을 비 난연 XLPE 케이블에 딥 코팅하여 코팅 표면 특성, 난연성, 열 분해 거동을 광학현미경, UL-1581(VW-1) 혼소 실험 장치 및 TGA를 사용하여 자세히 고찰하였다.

각 난연 코팅액의 코팅 표면을 고찰한 결과, TBBA를 사용한 경우 코팅 표면이 깨끗하였으며 무기계 난연제의 험성이 높아질수록 코팅 표면이 거칠어지며 것을 볼 수 있었다. 모든 코팅층의 두께는 약 10~20μm으로 정확하게 코팅이 되었으며, 코팅 두께는 코팅액의 점도와 사용된 무기계 난연제의 입자 사이즈에 따라 약간의 변화가 있었다. 또한 무기계 난연제가 많이 함유될수

록 혼소 테스트시 코팅층의 규모에 의하여 난연 효과가 떨어지는 현상을 볼 수 있었다.

TBBA/ Sb_2O_3 , TBBA/Zinc Borate의 무게비(wt%)가 1.0.7 이상부터 난연 효과를 보였으며, 1.0.9, 1.1:0의 경우에서는 자가 소화성(염화 후 2초 이내에 소화)을 보았다. 난연성이 우수한 TBBA만을 사용한 결과 비단 열 시편과 차이를 보이지 않았으며, Sb_2O_3 자체로는 난연 효과가 없었다. $Mg(OH)_2/Zinc$ Borate의 경우는 무게비(wt%) 1.0.5, 1.0.6에서 난연 효과를 보였으나, 1.0.7 이상에서는 난연 효과가 떨어지는 현상을 보았다. $Mg(OH)_2/AF100 S/Zinc$ Borate의 경우는 AF100 S의 첨가량이 증가할수록 난연 효과가 높아졌다.

난연제의 열 분해 거동을 비교한 결과, 무기계 난연 제인 $Mg(OH)_2$ 은 약 340°C까지 열 안정성을 보였으며, 유기계 난연제인 AF100 S는 약 290°C, TBBA는 220°C까지 열 안정성을 보였다. 전류 단화율의 양도 68.7% > 30% > 0.3%로 차이를 보았다. 이와 같은 결과는 난연 제의 메카니즘에서 알 수 있듯이 무기계 난연제는 탈수 반응에 의한 흡열반응 메커니즘, 인계 난연제는 판화학 형성에 의한 반응 메커니즘, 알루미 난연제는 쥐발성 가스에 의한 가열성 가스의 쥐발반응 메커니즘 및 치기 결과이다. 난연 보조제인 Sb_2O_3 와 Zinc Borate의 열 분해 거동을 비교한 결과, Sb_2O_3 는 측정범위(20°C~600°C)에서 열 분해가 거의 일어나지 않았으며, Zinc Borate의 경우는 약 370°C 부근에서부터 탈수에 의한 14%의 무기 강감량을 보였다.

난연 코팅액의 열 분해 거동을 비교한 결과, $Mg(OH)_2/Zinc$ Borate의 경우 초기 분해 온도가 유기계 난연제를 사용하였을 경우보다 높이었으며, 최종 전류 단화율 양도 많이 성생되었다.

$Mg(OH)_2/AF100 S/Zinc$ Borate의 경우 난연 효과를 상승을 위해 인계 난연제(AF100 S)를 첨가하였으나, 오히려 초기 분해온도가 떨어졌으며 전류 단화율의 양도 적게 나타났다. 그러나 혼소 테스트 결과 가장 우수한 난연 효과를 보였다.

참고문헌

- [1] C. J. Hilado, "Flammability handbook for Plastics", 4th ed., Technomic Publishing Co., Pennsylvania, 1990.
- [2] J. Green, Ch. 4 in "Thermoplastic Polymer Additives", ed. by J. T. Lutz, Jr., Marcel Dekker, N. Y., 1989.
- [3] 나사시마 히데오리, "플라스틱의 난연화(설명서)", 동양, 1979.
- [4] M. Lewin, S. M. Atlas, and E. M. Pearce, "Flame-Retardant Polymer Materials", Plenum Press, N. Y., 1975.